



Title	積層型回転二重電極電解槽の希薄硫酸銅溶液電解への適用
Author(s)	佐々木, 健; Sasaki, Takeshi; 折田, 勝利 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 110, 125-134
Issue Date	1982-09-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41744
Type	departmental bulletin paper
File Information	110_125-134.pdf



積層型回転二重電極電解槽の稀薄硫酸銅溶液電解への適用

佐々木 健 折田 勝利* 石川 達雄
(昭和57年6月15日受理)

Application of Rotating Bipolar Electrode Stack Cell to Electrolysis of Dilute Cupric Sulfate Solution

Takeshi SASAKI, Katsutoshi ORITA and Tatsuo ISHIKAWA
(Received June 15, 1982)

Abstract

A novel bipolar electrode cell, which we refer to as a rotating bipolar electrode stack cell, was developed for electrolytic recovery of heavy metals from very dilute solutions. The cell consists of the stack of two feeder electrodes and nine bipolar electrodes which are rotated at every other electrode. The solution is helically flowed through the inter-electrode gaps passing through the peripheries of rotors and the center holes of stators.

An electrolyte containing 100 ppm Cu^{2+} ions was continuously pumped externally and/or by a self-pumping action through the cell from a well mixed reservoir and the variation in cupric ion concentration in the course of electrolysis was investigated under various conditions of rotational frequencies, volumetric flow rates and electrolytic currents.

It was found that the mass transfer rate was markedly promoted by the rotation and the concentration differences between at inlet and at outlet of the cell were lowered under the high volumetric flow rate, and this results in an increase in the metal recovery rate and current efficiency. Under the electrolytic condition of 200 mA, 1400 r. p. m. and 3.4 l min^{-1} the concentration of 30 l solution changes from 100 ppm to 10 ppm for 98 minutes and simultaneously the current efficiency reaches about 70%.

1. 緒 言

環境汚染防止のために、また、工業用水および金属資源節約のために、各種工場における産業用水のクロード化が常識とさえなっている。このために、稀薄溶液からの各種金属イオンの回収が重要な問題となってきている。一般には中和沈澱法によって重金属を水酸化物として除去するが、その沈澱物には多量の水分を含むために、処理に大きなエネルギーが必要とされるため、大部分廃棄されている現状にある。

金属工学科 金属工学第五講座

*日本製鋼所(株)勤務

一方、電気化学的手段によると、直接金属として回収できる大きな利点を有するが、反応の場が二次元であるために、稀薄溶液の場合物質移動に律速され、反応速度および反応効率が極端に低下する。この問題を克服するために、種々の電解槽が考案され研究されてきている。特に、電極面積を飛躍的に増大させることによって電解速度の上昇を意図した、所謂、“三次元電極電解槽”と呼ばれるいくつかの電解槽がある。そのうち、流動床電極電解槽^(1~7)および充填床電極電解槽^(8,9)では、高い電解速度が得られるが、電極粒子の造粒、および粒子運動の制御と運動に対応した電解条件の設定などの、操作上およびスケールアップ上に問題を残している。一方、多孔質電極電解槽^(10,11)は、高いエネルギー効率で電解できるが、その構造上、細孔内での気泡発生を極力避けなければならないために、電解速度が低い。“スイス・ロールセル^(12,13)”も同様な問題を有する。また、電極面積の増大よりも溶液流動を起し物質移動を促進しようとする電解槽として、電極を回転するポンプセル⁽¹⁴⁾、非電導性微粒子の攪拌による“ケメレックセル⁽¹⁵⁾”、各種乱流促進装置を内蔵した電解槽^(16~18)など、いくつか考案されている。この種の電解槽は、装置および構造が比較的簡単で、操業も簡便であり実用化の可能性が高いが、低濃度側では電解速度が低く、事実上電解不可能とされている。

我々は、低濃度溶液の電解を可能にする乱流促進型の電解槽として、積層型回転二重電極電解槽を考案し、開発研究を進めてきている。本電解槽では、物質移動の促進と電解液の電極接触面積を増大するために、電極は1段おきに回転され、溶液は螺旋を描きながら極間を縫って流れ、重金属は粉体として回収される。本報では、特に稀薄溶液からの銅の回収に対して、電解所要時間の算定のための実験方法を考案し、実際の洗浄溶液に近い組成の溶液を電解液として用いた場合、電解速度に及ぼす電極の回転、および流量効果を調べ、低濃度溶液からの重金属の回収に対するこの種の電解槽の適用可能性を調べた。

2. 実験方法

2.1 電解槽

図1に用いた電解槽の模式図を示す。電解槽は内径6 cm、高さ約20 cmの亚克力製円筒からなり、中心に亚克力製樹脂で被覆し電氣的に絶縁された回転軸が設置されている。その軸に、亚克力製スペーサにより、等間隔で5個の電極がとりつけられ回転電極を構成する。一方、端子カソードから環状スペーサによって、中心孔を有する電極を等間隔で積み上げ、静止電極を構成する。なお、静止電極の最上段は端子アノードとして機能する。これらの回転電極と静止電極とを交互に配することにより、電極は一段おきに回転しうる。電極の下面にはミゾが切っており、回転により自己ポンプ作用を有する。溶液は、この自己ポンプ作用および送液ポンプによって、電解槽下部から電極間および回転電極の外周部、静止電極の中心孔を通り、螺旋を描きながら縫って流れ、電解槽上部でオーバーフローし循環する。端子電極に電流を印加することによ

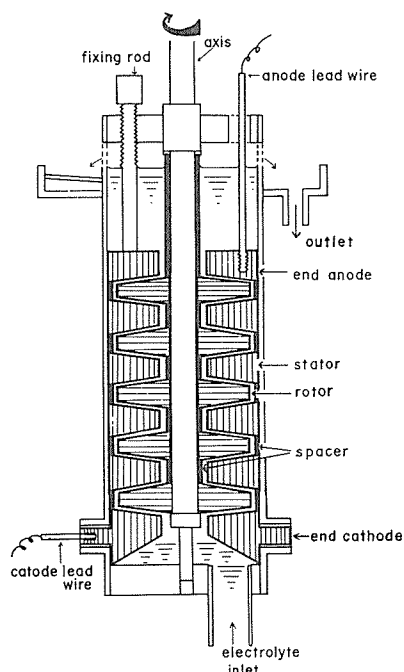


図1 電解槽の模式図

り、中間の電極は二重電極として機能し、それぞれの電極の上面がカソード、下面がアノード機能面となる。通常電解槽は11個の積層電極から構成され、10組の反応単位からなる。

2.2 電 極

用いた電極を図2に示す。電極は、東海電極(株)社製、グラファイトG-150を用いて作製した。回転電極の直径は53.5 mm、静止電極のそれは60 mmであり、中心孔直径は20 mmである。回転電極の軸のまわりおよび静止電極の最外部は、厚さ2 mmのスペーサによって遮蔽されるために反応面としては機能せず、両電極のカソード面積は 21.3 cm^2 である。溶液の流れおよび発生気泡排出の円滑化を意図し、両電極面に水平に対して 10° の傾斜をつけた。なお、電極下面のアノード機能面には、図および写真のごとき6本のミゾを施し、溶液の攪拌効果およびポンプ作用の増大を計った。また、ミゾの最深部は6 mmであり、それらは中心孔の最外郭へ向っている。両電極の最も薄い部分は共に7.2 mm、最も厚い部分は14.8 mmである。電解槽の電流通過可能部分の断面積に対する溶液通過部分の割合(p)は、7.3%である。この値と電極厚さは、印加電流のうち二重電極通過電流の占める割合を規定¹⁹⁾するものであるが、分割電極を用いた実測によると、本実験で用いる稀薄硫酸銅溶液中では、電気伝導度が低いため、ほぼ100%二重電極通過電流となることが知られている。²⁰⁾極間として1 mmと3 mmとを試みたが、前者では、銅の析出状態によって銅結晶による電氣的短絡現象がみられたために、3 mmに保持した。

2.3 溶 液

用いた溶液は、特級硫酸銅(和光純薬(株)社製)を蒸留水に溶解して調製した。実際の洗浄水等からの金属の回収を想定し、支持電解質を特に加えず、pH調整をおこなわず、銅イオン濃度を100 ppmと一定にして、 30°C で実験を行った。銅濃度の分析は、原子吸光法による。

2.4 実験装置

図3に実験装置および溶液経路の模式図を示す。溶液を大容量の溶液タンクから電解槽へ循環させながら電解した。電極の回転数(ω)を0~1400 r. p. mまで変化させたが、回転によって自己ポンプ作用が生じ、流量($Q/\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$)と ω との間に比例関係が成立し、700 r.p.mで Q は $3.4 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ に達した。しかし、電解速度および電流効率に対する回転および流量効果を分離して調べるために、送液ポンプとバルブを用いて必要流量を規制して実験した。 Q は0から $6.8 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ まで変化させた。なお、電解にあたり、電解電流、槽電圧の他に、クーロメーターによる電気量、および、pHの経時変化を測定した。更に溶液タンク内および電解槽上部から溶液を随時採取して、濃度の経時変化を調べた。また、溶液タンク内に濃度の不均一が生じることを防ぐために、プロ

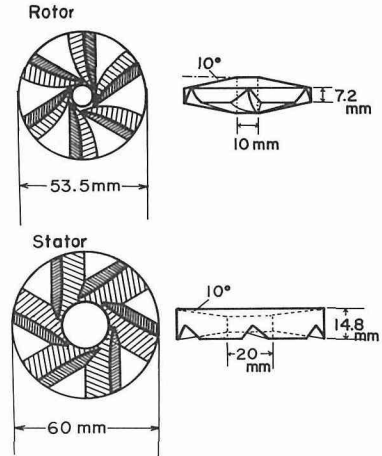


図2 電極の模式図、上：回転電極、下：静止電極

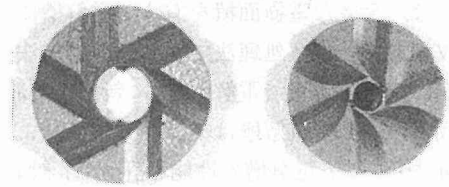


写真 左：静止電極の下面、右：回転電極の下面

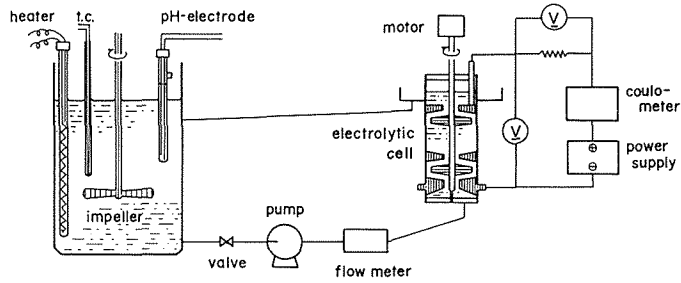


図3 実験装置および溶液経路

ペラを使用して激しく攪拌した。

3. 電解槽性能の試験法

3.1 解析方法

稀薄溶液から重金属を電解によって回収する場合、大きくわけて二つの方法が考えられる。一つは、大きな電極面積を有する電解槽に電解液を低速で流し、一度通過する間に金属イオンを回収する連続電解処理法であり、他の方法は、連続的に高速で電解槽中を循環させながら、一定濃度に到達するまで電解し、次に新たな溶液と入れ替えるという循環式回分操作による方法である。我々の取扱う電解槽は後者の方法で、より高い性能を発揮しうる。この循環式回分操作による電解において、電解槽の性能を評価し、設計指針を得るためには、種々の検討要因が存在する。従って、種々の条件における実験結果を一般化して比較しなければならない。そこで図3に示した装置を用い、各種条件における連続実験をおこない、その時の溶液タンク内濃度、および電解槽出口濃度の経時変化を調べた。この場合、溶液タンク内の溶液量が、溶液経路を含んだ電解槽容器に比較して十分に大きいこと、および溶液タンク内溶液は十分に攪拌され、均一濃度に保持されていることが前提条件となる。前者のために、溶液経路をも含んだ電解槽容量を0.5 l以下に設計した。また、溶液タンク内、および電解槽入口より溶液を随時採取し、濃度の検定を行い、均一攪拌条件が満たされていることを確かめた。

上記の条件が成立する場合、微小時間 δt 内における溶液タンク内濃度変化 δC_r は、次式で与えられる。

$$\delta C_r = \frac{C_{out} \cdot Q \cdot \delta t - C_r \cdot Q \cdot \delta t}{V_r} \quad (1)$$

ここで、 C_r および C_{out} は溶液タンク内濃度および電解槽出口濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)、 V_r は溶液量 (l) である。ここで、 $C_r - C_{out}$ を ΔC と表わし、転換率 x を次式で定義する。

$$\frac{\Delta C}{C_r} = x \quad (2)$$

(2)式を(1)式に代入して微分形に書き直し、 V_r が一定として両辺を微分すると次式が得られる。

$$t = V_r \int_c^{c_0} \frac{1}{Q \cdot x \cdot C_r} dC_r \quad (3)$$

ここで C_0 は、時間0における溶液濃度である。上式は、液量 V_r なる溶液を、濃度 C_0 から C にす

るために要する電解時間を示している。更に、注目する時間内で Q が一定に保たれるなら、(3)式は Q を積分形の外に出すことができる。

$$t = \frac{V_r}{Q} \int_c^{c_0} \frac{1}{x \cdot C_r} dC_r \quad (4)$$

従って、稀薄溶液の電解の際に最も問題となる電解時間の比較は、 $Q \cdot x$ 、あるいは x を比較することによって可能となる。

3. 2 実験条件の検討

本実験では、100 ppm の銅イオンを含む溶液を、支持電解質を添加せずに、また pH 調整せずに空気開放下で使用した。そのため電解の進行に従い、銅イオンの減少と共に pH が低下し、溶液の電気伝導度が刻々と変化する。このような場合、槽電圧を一定にして電解するならば、極間の電圧降下が変化するために、電極に印加されて反応に直接関与する電圧が変化する。従って、所要電解時間を検討する場合には、印加電流を一定にして電解し、その解析から電解条件を選択する方が有利となる。

図 4 に印加電流 200 mA で電解した時の濃度および pH、槽電圧の経時変化を示す。但し、 $V_r = 30 \text{ l}$ 、 $Q = 3.4 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $\omega = 700 \text{ r. p. m.}$ である。図から明らかなように、ほぼ全領域にわたり、 C_r と C_{out} に明瞭な差が現われ、(3)又は(4)式により解析が可能であることがわかる。溶液の pH は 5 附近から、電解の進行に従い 2.6 程度に変化する。これは、対極における酸素発生のために、銅イオンの析出量に対応するプロトンの増加に起因する。一方、槽電圧変化の原因として、pH の低下による極間の溶液部分における電圧降下、および電解の進行と共に、銅イオン濃度の低下に起因する電圧上昇が考えられ、この二つの要因が重畳しあい、図のごとき槽電圧の挙動を示すといえる。図から各 C_r において図式的に ΔC を求め、(4)式に代入し、 C_r と t との関係を計算した。その結果、5 ppm 以上の濃度領域では、実測した C_r への到達時間と 4% 以内の誤差範囲内で一致し、実験条件が満足されていることを確認した。しかし、5 ppm 以下の濃度領域では、分析精度上誤差が大きくなった。

(3)または(4)式から、 x が V_r に依存しない事が確かめられると、少量の溶液の電解実験により、大量の溶液の電解必要時間の予測が可能になる。

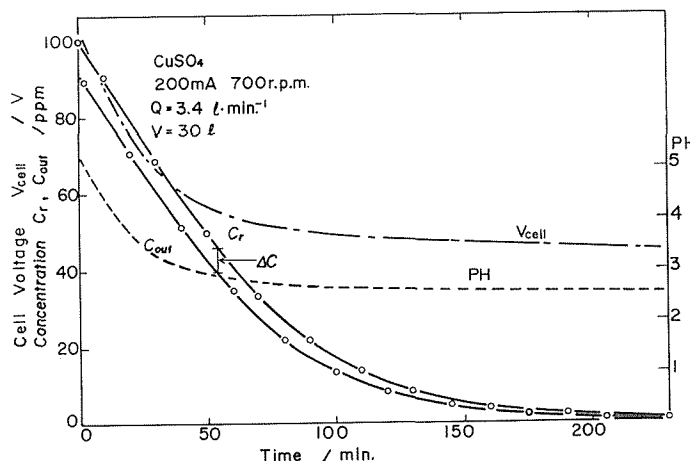


図 4 濃度、pH および槽電圧の経時変化

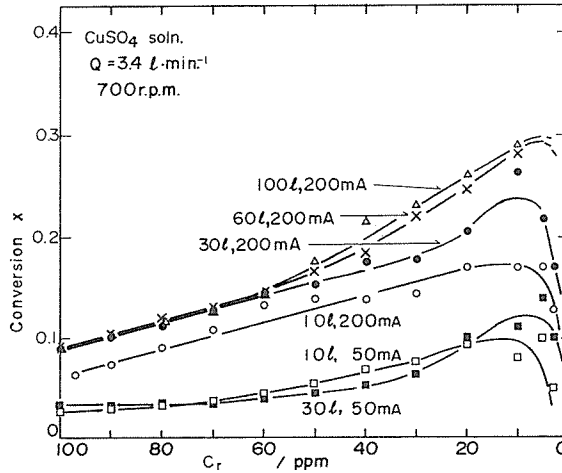


図 5 $x-C_r$ 曲線の溶液量依存性

図 5 に各種 V_r における $x-C_r$ 曲線を比較して示した。図から、200 mA で電解した場合、 V_r の増大と共に x が増大し、一定値に近づくことがわかる。この際、物質移動律速下の電解のために、銅は海綿状に析出し、電解槽上部へ流出することが認められる。一方、50 mA 電解の場合には、緻密な析出状態になり、10 l、30 l ではほぼ一致した曲線を示す。従って、200 mA 電解の場合には、溶液量の増大に従い析出銅のために表面の粗さが増して、溶液の攪拌効果が増すこと、およびみかけの電流密度が減少するため、水素発生反応などの副反応の割合が減少するなどの原因で x が増大するものと考えられる。この場合、200 mA 電解の結果からわかるように、 V_r が大きくなるに従い、析出銅面の粗さおよび剥離状態が一樣になり、一般的に $x-C_r$ 曲線は一定値に漸近すると推察される。従って、本研究でとりあげた実験方法によって、少量の電解液の実験によって、(3)あるいは(4)式を用いて多量の溶液の電解予測が可能になったといえる。

4. 実験結果および考察

4. 1 分極曲線に及ぼす電極回転および溶液流量効果

電極の回転および溶液の流動は、物質移動を促進し、限界電流値を上昇させることは容易に予想される。本研究で用いた 10 段積層型電解槽における限界電流値の知見を得るために、用いた端子カソードと同一な試験電極と、回転電極と同一な対極からなる単位電極電解槽を構成し、分極曲線に及ぼす電極の回転数、0~1400 r. p. m., 溶液流量、0~5 $l \cdot \text{min}^{-1}$ の効果を調べた。図 6 にその一例を示した。溶液は、0.01 N 硫酸酸性の 100 ppm の硫酸銅溶液であり、 $Q=3 l \cdot \text{min}^{-1}$ 、各曲線の数値が回転数を表わす。分極曲線には、-200~-700 mV にわたり電圧の急上昇が現われ、次に水素発生反応へ移行している。この電圧の急上昇部分で緩やかな電流の上昇がみられるが、これは、対極で発生する酸素あるいは空気中の酸素の還元反応が副反応として起きていること、グラファイト電極を使用しているために、同定はできないが、何らかの還元反応が起きている可能性があること、および高濃度の無関係電解質を加えなかったために、電気易動度に起因する項が無視できないことなどが原因と考えられる。しかし、回転および流速効果を比較する上では、有力な知見となりうる。図 7 に、-500 mV における電流値を代表値として、回転数との関係を示す。図から、0 r. p. m., 5 $l \cdot \text{min}^{-1}$ の限界電流値は、400 r. p. m., 0 $l \cdot \text{min}^{-1}$ のそれにはほぼ等しく、

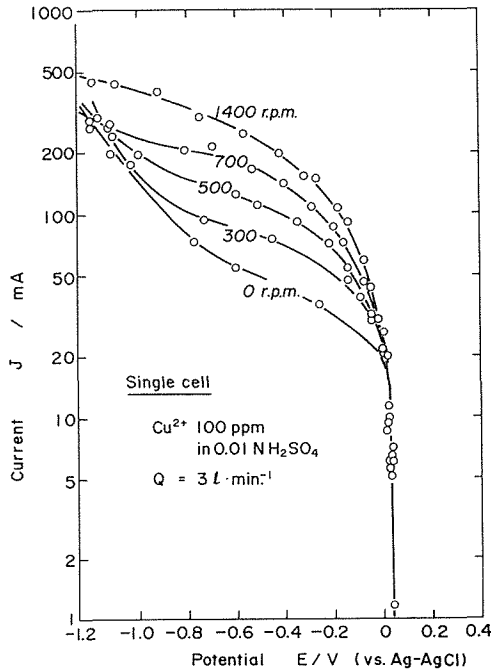


図 6 分極曲線におよぼす電極の回転数効果

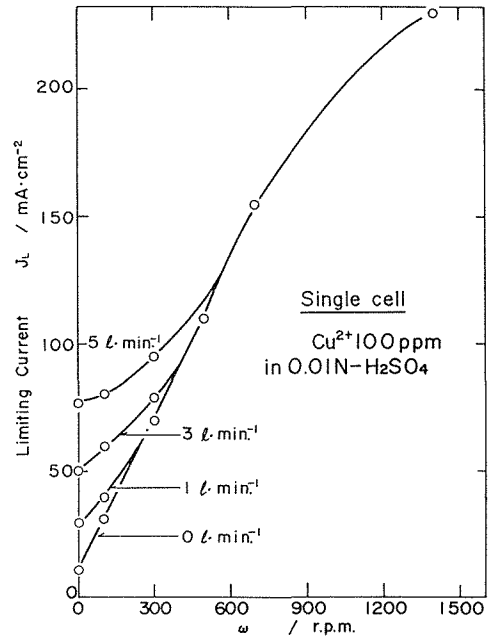


図 7 拡散限界電流値の回転および溶液流量依存性

500 r. p. m. 以上では流量効果が現われず、電極の回転が、物質移動に対して、より効果的であることがわかる。

4. 2 電解速度に及ぼす電極回転効果

上述の分極曲線の結果から、物質移動に対して回転効果が大きく現われていることがわかったが、実際に10段の電極を積層させた電解槽において、300, 700, 1400 r. p. m. で電解した場合の濃度の経時変化を図8に、対応する $x-C_r$ 曲線を図9に示す。なお、電解電流は200 mA、 Q は $3.4 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ であり、自己ポンプ作用により溶液を循環させた。図のように ω の大きいもの程濃度低下が速やかになり、300, 700, 1400 r. p. m. の場合、10 ppm への到達時間は、それぞれ158, 125, 98分であり、この電解槽の有用性は明瞭である。一方、9図から、 x の値は高回転程大きな値を与え、拡散に対して電極の回転が有効であることを示している。また、すべての回転数で x の値は低濃度側で増大している。これは以下に議論するように、回転効果に水素発生反応による攪拌効果が加わるためと考えられる。

もし電解が拡散限界電流のもと

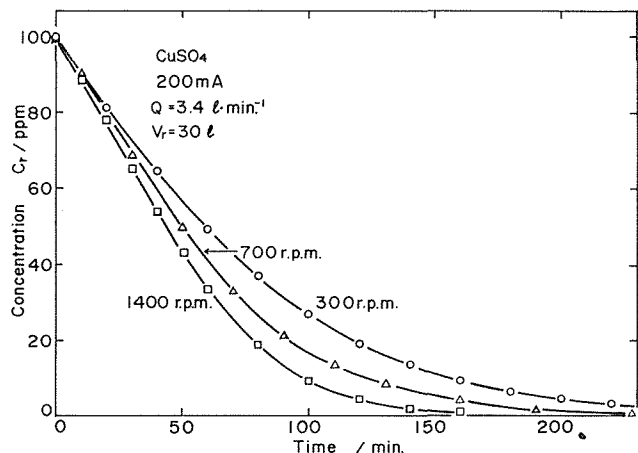


図 8 濃度の経時変化に及ぼす電極の回転数効果

でおこなわれ、また電解槽入口と出口の濃度差が小さい場合、物質移動係数 k を用いると、一次近似として拡散限界流値 J_L を次式で表わすことができる。¹⁶⁾

$$J_L = 2 F k A C_r \quad (5)$$

ここで F はファラデー定数、 A は電極面積である。一方、濃度低下 ΔC から、銅析出に用いられる電気量を 10 個の電極に割りつけた値を平均拡散電流値 \bar{J}_L とすると、次式で与えられる。

$$\bar{J}_L = 5.25 \times 10^{-8} \cdot F \cdot \Delta C \cdot Q \quad (6)$$

ここで係数は、電極の個数、銅イオンの電価、濃度を $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 、流量を $\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ 単位で表示していることから与えられる。

ΔC が C_r に比較して小さければ、 $J_L \approx \bar{J}_L$ とおけるから、(5)、(6)式より、 Q が一定のもとで、 x は k に比例することがわかる。すなわち、各曲線で濃度の低下と共に x が増大するのは、 k の増大を意味する。電極面上で気泡が発生する場合、拡散層の内側から攪拌するために、その効果が大きいことは既に知られている。⁽²¹⁻²⁶⁾ 従って、図のような x の増大は、主として、濃度の低下と共に銅の析出に使われる電流が減少し、水素発生のおける割合が増大するため、発生した水素による攪拌効果がより大きくなるためといえる。

4. 3 電解速度に及ぼす流量効果

図 10 に 700 r. p. m. の場合の流量効果を示す。この場合、縦軸は xQ で表示してある。流量が大きい程 xQ が大きくなり、(3)式より、電解所要時間は短縮されることがわかる。この場合、30 l の溶液濃度が 100 ppm から 10 ppm へ低下するに要する時間は、1.0、3.4、6.8 $\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ で、それぞれ、157、125、118 分である。しかし、図 7 に示したように、分極曲線上では、700 r. p. m. において限界電流値に対する流量効果は無視できる。このことは以下のように考えられよう。すなわち、低流速程 ΔC が大きく、例えば、

C_r が 50 ppm において、1.0 $\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ で 18.5 ppm、一方、6.8 $\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ の場合、4.0 ppm である。一方、(5)式で示されるように、電解槽の入口濃度で与えられる J_L は、流速が物質移動係数と電極の段数に比較して圧倒的に大きく、 x がほぼ 0 に等しい場合に達せられる極限値である。従って、流速が高い程電解槽入口濃度と出口濃度の差が小さく、 \bar{J}_L は J_L に近づいたため、高い $x \cdot Q$ を与えるものといえる。図の 6.8 $\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ の場合、 x は 0.1 以下であり、 \bar{J}_L はほぼ極限値に近く、電解時間の短縮のために、これ以上の流量を必要としな

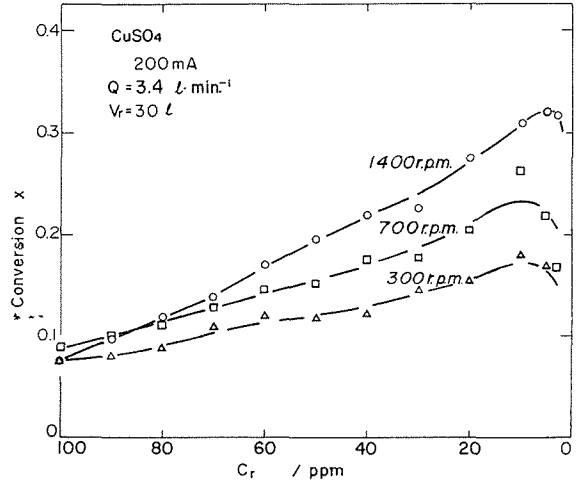


図 9 x-Cr 曲線の電極回転数依存性

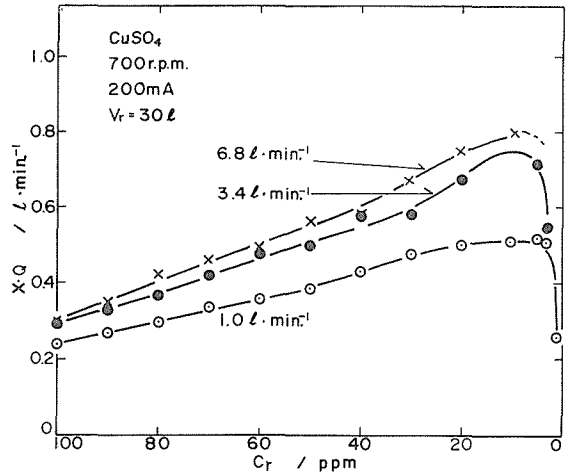


図 10 x · Q-Cr 曲線の溶液流量依存性

いといえる。

4. 4 電解電流値による電解速度および電流効率の変化

表 1 に、各種電解電流で 30 l の溶液を、100 ppm から 10 ppm に電解するのに要する時間と、平均の電流効率 $\bar{\eta}$ を示す。電解条件は、 $\omega=700$ r. p. m., $Q=3.4$ l \cdot min $^{-1}$ である。表は、電解電流を拡散限界電流値以上に増大すると、水素発生による攪拌効果が高まり、所要電解時間は短縮されるが、その代償として、電流効率は低下することを示している。

表 1. Cu²⁺濃度100ppmから10ppmにするのに要する時間および平均電流効率 ($V_r=30$ l, $\omega=700$ r. p. m., $Q=3.4$ l \cdot min $^{-1}$)

電 解 電 流 J / mA	50	100	200	400	600	800
所 要 時 間 t / min.	420	196	125	88	76	76
平均電流効率 $\bar{\eta}$ / %	66.2	73.4	56.0	40.6	30.8	23.7

図 11 に、電流効率 (η) の濃度依存性を各電解電流値に対して示す。なお、括弧内に電流密度を表示してある。電解条件は表 1 の場合と同様である。図から、50 mA の場合を除いて、電解電流の増大と共に、 η は全領域で減少している。これは主として水素発生反応の割合が増大するためといえる。一方、50 mA の場合、高濃度側では限界電流値に達していないことから、水素発生反応よりも、酸素の還元反応により 67% 程度の η を示すものといえる。しかしこの場合、30 ppm 以下の濃度域で最大の η を示している。電解時間のみから電解電流を考えるならば、電解電流の大きいものを選択することになるが、現実的ではない。実際には、電流効率もある一定レベルに保持しながら、できる限り短時間の電解が要求されよう。電解時間と電流効率の選択は、電解液濃度、その量など電解処理の要求され

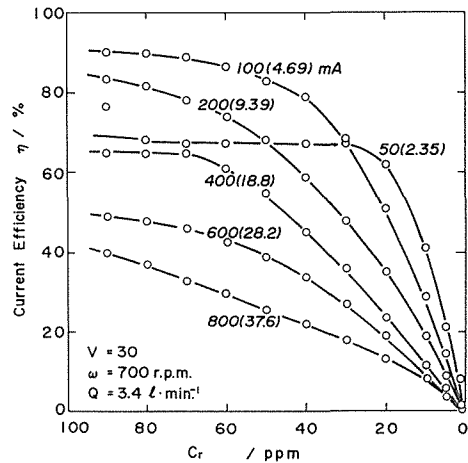


図 11 各種電解電流に対する電流効率—濃度曲線

る状況によって変るため、一概に決めることはできないが、もし、80%程度の電流効率を維持する必要があるなら、図 11 より、100 から 70 ppm まで 200 mA, 70 から 40 ppm まで 100 mA, 40 から 20 ppm まで 100~50 mA にすべきことがわかる。しかし、電解電流の減少に従って所要電解時間は長くなるが、スケールアップした電解槽を用いるならば、電極面積の拡大によって電解時間の短縮を可能にしうる。実際、スケールアップによって高い回転効果が予想できるため、濃度低下に応じて、スケールアップした電解槽をカスケード式に用いる電解方式は十分期待しうる。

5. 結 言

稀薄溶液から重金属を回収するために開発研究されてきた各種電解槽において、電解液および電解条件など、実験条件が著しく異なり直接比較はできないが、我々の考案した電解槽による実験結果は、手軽で実現可能な電解槽の中で、最も大きな物質移動係数を示している。そこで、濃度に応じた電解電流密度の選択と、それに応じてスケールアップした電解槽の開発によって、

稀薄溶液から重金属の電気化学的回収を現実のものとしうるとされる。

参 考 文 献

- 1) J. R. Backhurst, M. Fleischmann, F. Goodridge and R. E. Plimley: British Patent, **1**, 194, 181
- 2) M. Fleischmann, J. W. Oldfield and L. Tennakoon: J. Appl. Electrochem., **1**, 103 (1971)
- 3) G. Kreysa, S. Pionteck and E. Heitz: *ibid.*, **5**, 305 (1975)
- 4) S. Germain and F. Goodridge: *Electrochimica Acta*, **21**, 545 (1976)
- 5) C. C. Simpson: J. Metals, 1977, 6 (1977)
- 6) R. L. Leroy: *Electrochimica Acta*, **23**, 827 (1978)
- 7) F. Goodridge and C. J. Vance: *ibid.*, **24**, 1237 (1979)
- 8) A. K. P. Chu, M. Fleischmann and G. J. Hills: J. Appl. Electrochem., **4**, 323 (1974)
- 9) G. Kreysa, S. Pionteck and E. Heitz: *ibid.*, **5**, 305 (1975)
- 10) J. S. Newman and C. W. Tobias: J. Electrochem. Soc., **109**, 1183 (1962)
- 11) D. N. Bennion and J. Newman: J. Appl. Electrochem., **2**, 113 (1972)
- 12) P. M. Robertson and N. Ibl: *ibid.*, **7**, 323 (1977)
- 13) P. M. Robertson, B. Scholder, G. Theis and N. Ibl: *Chemistry and Industry*, **1**, 459 (1978)
- 14) G. A. Ashworth, P. J. Ayre and R. E. W. Jansson: *ibid.*, **3**, 382 (1975), May
- 15) C. L. Lopez-Cacicedo: *Trans. Inst. Metal Finishing*, **53**, 74 (1975)
- 16) A. Storck and D. Hutin: *Electrochimica Acta*, **26**, 117 (1981)
- 17) T. Takahashi, M. I. Ismail and T. Z. Fahidy: *ibid.*, **26**, 1727 (1981)
- 18) B. Leitz and L. Marincic: J. Appl. Electrochem., **7**, 473 (1977)
- 19) 佐々木 健, 石川達雄: 発表予定
- 20) 重松忠男: 昭和54年度卒業論文
- 21) L. J. J. Janssen and J. G. Hoogland: *Electrochimica Acta*, **15**, 1013 (1970)
- 22) N. Ibl: *Chemie Ing, Techn.*, **43**, 202 (1971)
- 23) M. G. Fouad and G. H. Sedahmed: *Electrochimica Acta*, **18**, 55 (1973)
- 24) L. J. J. Janssen: *ibid.*, **23**, 81 (1978)
- 25) H. Vogt: *ibid.*, **23**, 203 (1978)
- 26) L. J. J. Janssen and E. Barendrecht: *ibid.*, **24**, 693 (1979)